

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

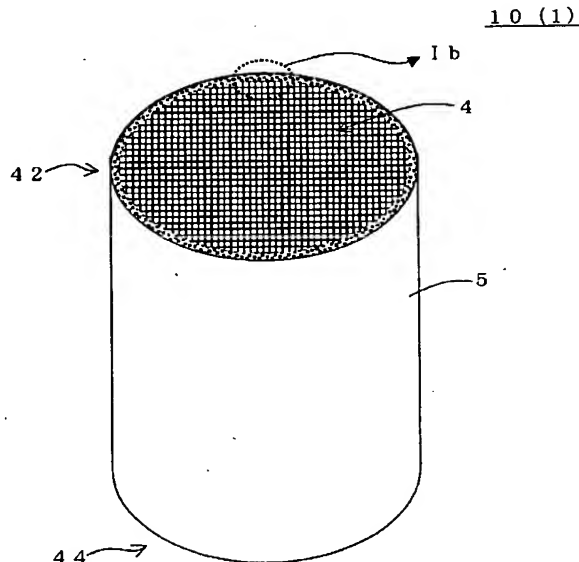
(10) 国際公開番号
WO 2005/068048 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01D 39/20, 4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
53/94, B01J 35/04, F01N 3/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000306 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 市川 結輝人 (ICHIKAWA, Yukihiro) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 平井 貞昭 (HIRAI, Sadaaki) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 13 日 (13.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).
特願2004-008263 2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: CELL STRUCTURE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: セル構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A cell structure, wherein the heat insulating property of an outer wall part is high, the temperature rising rate of a cell structure part is high, and a temperature distribution is uniformized, and a method of easily manufacturing the cell structure. The cell structure (1) comprises the cell structure part (4) having partition walls forming a plurality of cells communicating from one end face to the other end face thereof and an outer wall part (5) disposed on the outer peripheral surface of the cell structure part (4). The outer wall part (5) comprises at least one porous layer with a porosity of 40% or higher or one porous layer having a hollow body.

(57) 要約: 外壁部の断熱性が高く、セル構造部の昇温速度が早く、温度分布がより均一となるセル構造体及びその製造方法を提供する。一の端面から他の端面まで連通する複数の

[続葉有]

WO 2005/068048 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

セルを形成する隔壁を含むセル構造部4と、セル構造部4の外周面上に配設された外壁部5とを備えるセル構造体1であって、外壁部5が気孔率40%以上の多孔質層又は中空体を含む多孔質層を少なくとも1層有するセル構造体1及びこれに容易に製造できる製造方法を提供する。

明 細 書

セル構造体及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、一の端面から他の端面まで連通して流体の流路となる複数のセルを有するセル構造部と、そのセル構造部の外周面上に配設された外壁部とを備えるセル構造体及びその製造方法に関する。詳しくは、断熱性の高い外壁部を備えるセル構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、年々強化される自動車排ガス規制に対応すべく、自動車排ガス中に含まれる窒素酸化物、硫黄酸化物、塩化水素、炭化水素及び一酸化炭素等を除去するため、触媒を担持したセル構造体が使用されている。このセル構造体は、その隔壁に担持された触媒によって、自動車排ガス中に含まれる上記有害物質を吸着、分解し、自動車排ガスを浄化するものである。また、ディーゼルエンジンから排出される微粒子を捕捉するフィルタとしてもセル構造体が使用されている。
- [0003] 上記触媒を担持したセル構造体において使用される触媒は、通常、高温領域において触媒活性が高くなるため、自動車の運転開始からセル構造体の温度が上昇するまでの間は、触媒活性の低い状態で運転され、浄化不十分な排ガスが排出されることになる。そのため、セル構造体の低温での運転をできるだけ短時間にする必要がある。
- [0004] その方法の一つとして、セル構造体の熱容量を小さくして、自動車の運転開始から短時間でセル構造体の温度を上昇させようとするものがある。セル構造体の熱容量を小さくするには、セル構造体の幾何学的表面積を変更することなく、軽量化すること(低嵩密度化)が必要であり、そのため、セルの隔壁の厚さを薄くしたり、気孔率を高くしたりする方法がある。しかし、セルの隔壁の薄壁化や気孔率の増加による低嵩密度化は、セル構造体の機械的強度低下の原因となっていた。
- [0005] また、トラックなどの大型自動車から排出される大流量の排ガスを浄化するためのセル構造体は大容積が必要となり、圧力損失を低減させるために断面積の大きなセル

構造体が必要とされている。しかし、断面積の大きなセル構造体は、押出成形時においてセル構造体の外周部におけるセル隔壁が、セル構造体の自重に耐えきれず変形してしまうという問題があった(特許文献1参照)。

[0006] この機械的強度低下を防止するために、セル構造体を成形して焼成した後に、その外周部の隔壁変形領域を加工除去し、その外周面をセラミックセメントコートにより外周部の凹溝を充填して外表面を構成する外殻層を形成する方法及びその外郭層を備えるセル構造体が提案されている(特許文献2参照)。しかし、この方法では、セル構造体の機械的強度を向上させることはできるが、セル構造体の熱容量が大きくなるために、運転開始時のセル構造体の昇温速度が低下し、担持した触媒の触媒活性が短時間では高くなり難いという問題があった。更には、セル構造体の中心部と外周部に温度差が生じるという問題があった。このような温度差が生じると、セル構造体を触媒担体やフィルタとして用いる場合に、触媒活性やフィルタの再生が不均一となり好ましくない。また、セル構造体にクラックが発生する要因ともなり好ましくない。

[0007] また、隔壁と外周壁とが一体で押出されたハニカム構造体の外周面に被覆層を設けて、ハニカム構造体の外径精度を向上させようとする提案がされている(特許文献3参照)。この提案において、ハニカム構造体の外径精度を向上させてキャニング時のクリアランス範囲を適正化させることにより、キャニング面圧を低減させて、隔壁の薄壁化によるハニカム構造体の機械的強度の低下によって生じるキャニング時のハニカム構造体の破壊を抑制する方法が開示されている。しかしながら、このような隔壁と外周壁とが一体で製造されたハニカム構造体の外周面に被覆層を設ける手段では、ハニカム構造体の耐キャニング性を向上させることはできるが、外壁部の熱容量が大きくなるとともに、ハニカム構造体内部の熱が外壁側に逃げるという、前述のセラミックセメントで外周コートしたハニカム構造体と同じ問題が生じる。

特許文献1:特開平3-275309号公報

特許文献2:特開平5-269388号公報

特許文献3:実開昭63-144836号公報

発明の開示

[0008] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、外壁部の断熱性を高くすることに

より、セル構造部の昇温速度を向上させ、温度分布をより均一とすることができるセル構造体及びそのセル構造体を好適に製造することができる製造方法を提供することを目的とする。

- [0009] 本発明は、一の端面から他の端面まで連通する複数のセルを形成する隔壁を含むセル構造部と、前記セル構造部の外周面上に配設された外壁部とを備えるセル構造体であって、前記外壁部が気孔率40%以上の多孔質層を少なくとも1層有するセル構造体を提供するものである。
- [0010] 本発明はまた、一の端面から他の端面まで連通する複数のセルを形成する隔壁を含むセル構造部と、前記セル構造部の外周面上に配設された外壁部とを備えるセル構造体であって、前記外壁部が中空体を含む多孔質層を少なくとも1層有するセル構造体を提供するものである。
- [0011] 本発明において、外壁部が、セル構造部側に位置する内殻層と、その外側に位置する外殻層とを有し、内殻層の気孔率が外殻層の気孔率よりも高いことが好ましく、セル構造部がセラミック材料又は金属材料を主成分とし、外壁部がセラミック材料を主成分とすることも好ましい。また、セル構造部がハニカム構造あるいはフォーム状構造であることが好ましい。また、セル構造部が吸着機能又は触媒機能を有する材料を含有することが好ましく、外壁部が吸着機能又は触媒機能を有する材料を含有することも好ましい。また、セル構造部がハニカム構造であり、少なくとも一部のセルが端部において目封じされていることも好ましい。また、セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒が担持されていることも好ましく、触媒が、自動車排ガスを浄化する機能を有することが更に好ましい。
- [0012] 本発明はまた、複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を成形により得る工程と、成形体を焼成して焼成体を得る工程と、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する工程とを含むセル構造体の製造方法であって、前記コート材が造孔剤を含有するセル構造体の製造方法を提供するものである。
- [0013] 本発明において、外壁部を形成する工程の前に、成形体又は焼成体の外周の少なくとも一部を加工除去する工程を含むことが好ましい。また、外周の少なくとも一部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の前に行われることも好ましく、成形

体を焼成する工程の後に行われることも好ましい。また、成形体を得る工程において隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得て、外周の少なくとも一部を加工除去する工程において外周壁を含む外周を加工除去することも好ましい。また、成形体を得る工程において、外周壁を含まない成形体を得て、成形体又は焼成体の外周部を加工除去することなく、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成することも好ましい。また、少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含むことも好ましい。また、造孔剤がカーボン、バルーン、発泡樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、デンプンのいずれか一つあるいはその組み合わせであることも好ましく、造孔剤が中空体であることも好ましい。

- [0014] 本発明のセル構造体によれば、外壁部を設けることにより、ハニカム構造体の機械的強度を向上させつつ、外壁部を設けることによる弊害であった、セル構造部の昇温速度の低下を抑制することができ得る。また、本発明のセル構造体の製造方法によれば、このようなセル構造体を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1(a)]本発明のセル構造体の一実施形態を示す模式的な斜視図である。
[図1(b)]図1(a)のIb部分の一部拡大図である。
[図2(a)]本発明のセル構造体の別の一実施形態を示す模式的な斜視図である。
[図2(b)]図2(a)のIIb部分の一部拡大図である。
[図3]本発明のセル構造体の更に別の一実施形態を模式的に示す一部拡大図である。
[図4]本発明のセル構造体の更に別の一実施形態を示す模式的な斜視図である。

符号の説明

- [0016] 1…セル構造体、2…隔壁、3…セル、4…セル構造部、5…外壁部、6…内殻層、7…外殻層、10…ハニカム構造体、20…フォーム状構造体、42、44…端部。

発明を実施するための最良の形態

- [0017] 本発明の実施の形態を、図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらの実施の形態のみに限定されるものではない。なお、以下において、特に断りのない限り、断面とはセルの通路方向(長手方向)に垂直な断面を意味する。

[0018] 図1(a)は、本発明のセル構造体の一実施形態であるハニカム構造体の一例を示す模式的な斜視図、図1(b)は、図1(a)のIb部分の一部拡大図である。図1(a)、図1(b)に示す形態のハニカム構造体10(セル構造体1)は、ハニカム構造のセル構造部4及び外壁部5を備える。ハニカム構造のセル構造部4は一の端面42から他の端面44まで貫通するセル3を形成する隔壁2を有する。更に、セル構造部4の外周面においてセル3の長手方向に溝状に延びる凹部を形成している。そして、セル構造部4の外周に外壁部5が配設されている。この外壁部5は、セル構造部4の凹部内に一部が入り込むように配設されている。

[0019] このハニカム構造体10は、外壁部5が気孔率40%以上の多孔質、好ましくは気孔率50%以上、更に好ましくは気孔率60%以上の多孔質である。外壁部5を多孔質とすることにより、外壁部5自体が断熱層となり、セル構造部の熱が外壁を通して外部に伝達され難くなる。これにより、セル構造部4を加熱したときに熱が外壁部5側に逃げ難くなるため、短時間で温度上昇させることができ、触媒を担持したときに、触媒活性を短時間で高めることができる。このようなハニカム構造体10は、ディーゼル排ガス浄化用の薄壁大型ハニカム構造体として、特に好適に使用することができる。

[0020] また、ハニカム構造体をディーゼルエンジンから排出されるスートを捕集するフィルタに用いる場合には、その再生時において、フィルタ外周部、特にフィルタの排気出口側付近が比較的低温になり易いために、スートが燃えきらず残るといった問題があった。この問題もまた、外壁部への熱の逃げが原因であり、上述のようなハニカム構造体を用いることにより、セル構造部の温度の均一化を図ることができ、再生時のスート燃え残りを抑制する効果が得られる。

[0021] 図2(a)は、本発明のセル構造体の別の実施形態であるフォーム状構造体20(セル構造体1)の一例を示す模式的な斜視図、図2(b)は、図2(a)のIIb部分の一部拡大図である。図2(a)、図2(b)に示すフォーム状構造体20は、互いに三次元的に連通して流体の流路となる複数のセル3を形成するように配置された隔壁2を含むセル構造部4と、セル構造部4の外周に配設された外壁部5とを備える。また、セル3は、一の端面42から他の端面44まで連通している。そして、外壁部5が、40%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは60%以上の気孔率を有する多孔質である。こ

のような形態のセル構造体1においても、上述と同様の効果を得ることができる。なお、以下において、主にハニカム構造体の実施形態に基づいて、本発明の好ましい形態を説明するが、これらはフォーム状構造体にも適用しうるものである。

[0022] 図1(a)、(b)、図2(a)、(b)に示すセル構造体1において、外壁部5の気孔率は、上述のように、40%以上、更に50%以上、特に60%以上であることが、断熱性を向上させる観点から好ましいが、気孔率が高すぎると強度が低下するため好ましくない。従って、気孔率は、80%以下、更に70%以下、特に60%以下であることが好ましい。しかし、外壁層を複層化して内殻層を高気孔率化し外殻層を低気孔率化することで外壁層の強度を高める場合には、内殻層の気孔率が80%以上であっても好ましい。

[0023] 外壁部の強度特性としては四点曲げ強度(JIS1601準拠)で0.5MPa以上、更に1.0MPa以上、特に2.0MPa以上であることが好ましい。外壁部の細孔特性としては、水銀圧入法により測定される体積基準の平均細孔径で100 μ m以下、更に50 μ m以下、特に25 μ m以下であることが好ましい。外壁部の細孔分布特性に関して、造孔剤としての中空体やその他の製造条件の選択等の公知の方法により任意の細孔分布特性を得ることができる。外壁部の熱膨張係数(室温〜800℃までの平均値)は $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、更に $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、特に $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。外壁部の比熱としては、500℃において、5000J/kgK以下、更に3000J/kgK以下、特に1000J/kgK以下、熱伝導率は5W/mK以下、更に3W/mK以下、特に1W/mK以下であることが好ましい。

[0024] また、セル構造体において、外壁部5が中空体を含む形態も好ましい。中空体としては、例えばシリカバルーン、フライアッシュバルーン、シラスバルーン、ガラスバルーン等が挙げられる。このような中空体を含むことにより、安定な断熱性を得ることができる。中空体の強度が適度にあれば、外壁部の構造強度を高めることが可能となり、ハニカム構造体の側面からの外圧に対するハニカム構造体の強度向上が期待できる。また、ハニカム構造体の角部に対する外圧に対して欠け抑制効果も期待できる。更に、コート材を塗布して乾燥する際に生じる乾燥クラックを抑制する効果が期待できる。この乾燥クラック抑制効果は、中空体が保水性、吸水性を有していれば、一層

好ましい。この効果は、中空体により、乾燥時におけるコート層内の水分の急激な移動や飛散を緩和され得るためと考えられる。外壁部の気孔率は外壁部から測定試料を取り出して水銀ポロシメータにより測定する。このため、中空体を含んだ場合の外壁部の気孔率は、中空体が外壁部内に残存しているため、中空体内に水銀が浸入できない。従って、中空体分の気孔率が測定値には現れず、外壁部の基材部のみの気孔率が測定されることになる。

- [0025] 図3は、更に別の形態のセル構造体を示す模式的な一部拡大図である。図3に示すセル構造体1は、外壁部5が、内殻層6と外殻層7とを含む。そして、内殻層6は、外殻層7よりも気孔率が高い。セル構造部4側に位置する内殻層6の気孔率を高くすることにより断熱効果を高め、内殻層6よりも外周側に位置する外殻層7の気孔率を低くすることにより強度を高めることができ、外壁全体として断熱効果と強度とのバランスをより高いところでとることができる。内殻層と外殻層の気孔率の差は5%以上、より好ましくは10%以上であることが断熱性の観点から良い。内殻層の気孔率が40%以上であれば、外殻層の気孔率が40%未満であっても良い。また、内殻層と外殻層の熱膨張係数差は $0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが耐熱衝撃性の観点から良い。外殻層の強度を高める手段として、外殻層の気孔率を低くすることが好ましいが、気孔率を低くすることで層自体が高密度化し熱容量が増大するので、断熱効果が低下する。このため、強度の適度にある中空体を外殻層に混入させることで、外殻層全体の高密度化、高熱容量化を抑制しながら強度を向上させることができる。強度を高めるための中空体としてはシラスバルーンやフライアッシュバルーンのような無機質で耐熱性のものが好ましい。これらはハニカム構造体を製造後に、触媒担持による熱処理や実使用時における排ガスの熱により高温下に晒されても、その中空形状を維持し外殻層の強度を保つことができる。

- [0026] 外壁部全体の断熱性を高めるためには内殻層の気孔率を高めることが好ましく、内殻層に中空体を混入することで気孔率を高めることができるが、外壁部全体の強度を高めたい場合には、中空体としては前述のシラスバルーンやフライアッシュバルーンのような無機質で耐熱性のものが好ましい。また、内殻層の強度向上が重要でなければ、低熱容量化を重視して、発泡樹脂などの樹脂やデンプンなどの有機物にする

ことが好ましく、コート後に熱処理することで分解、消失するので、内殻層の低熱容量化に寄与する。気孔率の他に外周コート材自体の材料特性としては、構造部材としての強度、耐熱性、耐熱衝撃性、比熱、熱伝導率が設計因子となる。外殻層の強度を高める手段としては、前述した中空体を混入する手段の他に、シリカゾルを含浸させて熱処理することによる緻密化手段、キセノンランプあるいは遠赤外線を使った照射による外殻層の高温処理による緻密化手段が利用できる。これら手段に限定される訳ではなく、公知の緻密化手段、粒子添加などによる補強手段によることでも良い。

[0027] セル構造部の主成分としては、セラミック材料や金属材料を好適に使用することができ、外壁部の主成分としてはセラミック材料を好適に使用することができる。セラミック材料としては、コーージェライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素からなる群から選ばれる少なくとも1種、又はそれらの複合物が挙げられる。また、セル構造部は、活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含有することもできる。また、セル構造部の主成分としてとして金属材料を用いることも、金属材料は熱伝導性が高く、外壁への熱の逃げが大きいので、本実施の形態による、熱を逃がさず短時間でセル構造部の内周セルの温度を高くするという効果が顕著に現れる点で好ましい。外壁部は、上述のセラミック材料の粒子、例えばコーージェライト粒子に加えて、セラミックファイバーと、それらの間に存在する非晶質酸化物マトリックス(例えば、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナから形成されたマトリックス)を含むことが好ましい。また、耐熱性を更に付与する目的でSiC粒子などの耐熱性の高い材料を含有させることもできる。また、活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の吸着機能及び／又は触媒機能を有する材料を含んでも良い。このように種々の材料を組み合わせたセメント材が利用できる。ここで、主成分とは、各部の80質量%以上を構成する材料を意味する。

[0028] 本発明のセル構造体において、セル内(隔壁表面)及び／又は隔壁内部の細孔内表面に触媒を担持させることが好ましい。これは、自動車排ガス等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる、HC、NO_x、CO等の気体成分及び／又は炭素を

核とした固形成分やSOF等の微粒子状物質を吸着又は吸収し排ガスを浄化するのに好適に使用される。本発明のセル構造体がこのように使用される場合、触媒を早期に活性化させるために、昇温速度が特に重要となり、本発明のセル構造体により有利となる。好ましい触媒としては、Pt、Pd、Rh等の貴金属類、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、希土類などが挙げられ、これらの1種以上をセル内及び／又は前記隔壁内部に担持することが好ましい。例えばセル内及び／又は前記隔壁内部に高比表面積を有する γ アルミナを数 μm から数十 μm の厚さで薄く塗布してコート層を形成し、そのアルミナ内の微細孔表面に、上記触媒、例えばPt粒子とPd粒子を分散担持することで、セル内及び／又はセル隔壁内部を通過する排ガス中のHC等を効率良く酸化処理することができる。

[0029] 本発明のセル構造体、特にハニカム構造体は、セルの少なくとも一部が端部において目封じされていることも、フィルタとして使用する場合には好ましい形態である。更に、図4に示すように、両端部42、44が市松模様を呈するように両端部42、44においてセルを交互に目封じした構造とすることにより、全ての流体がセルの隔壁を通過することとなるため、このようなハニカム構造体をフィルタとして好適に使用することができる。フィルタとして使用する場合、セル構造部の隔壁は多孔質材料である必要があるが、上述のセラミック材料を好適に使用することができる。特に、ディーゼルエンジンから排出されたスootを捕集するフィルタに例えばハニカム構造体を用いる場合、捕集したスootを燃焼させることにより除去し、ハニカム構造体を再生する場合がある。この再生時において、上述のスootが燃えきらず残るという問題に対応するため、このようなフィルタに本発明の一形態であるハニカム構造体を用いることが好ましい。

[0030] 本発明のセル構造体の断面形状に特に制限はなく、円形その他、オーバルや長円、異形でも良い。セル構造体の断面積にも特に制限はないが、上述のように、大型のセル構造体に本発明をより好適に適用することができるため、直径100mm以上、特に130mm以上の円形に相当する断面積のセル構造体が好ましい。セルの断面形状も三角形、四角形、六角形、丸形等いずれでもよく特に限定はされない。隔壁の厚さにも特に制限はないが、例えば30～2000 μm 、好ましくは40～1000 μm 、更に

好ましくは50〜500 μm の範囲とすることができる。特に本発明は、隔壁の薄いセル構造体に好適に適用することができるため、隔壁の厚さが130 μm 以下、特に80 μm 以下のセル構造体も特に好ましい形態である。また、隔壁は、多孔質であることが好ましく、例えば30〜90体積%の気孔率とすることが好ましい。セル密度(単位断面積当りのセル数)にも特に制限はないが、例えば、6〜2000セル/平方インチ(0.9〜311セル/ cm^2)、好ましくは50〜1000セル/平方インチ(7.8〜155セル/ cm^2)、更に好ましくは100〜400セル/平方インチ(15.5〜62.0セル/ cm^2)の範囲とすることができる。

[0031] 次に、本発明のセル構造体の製造方法を、具体例に基づいて説明する。この具体例においては、まず、成形原料を坏土化する。即ち、上述のセル構造部に好適な主成分又は好適な主成分を形成する原料、例えば、焼成することによりコーージェライトとなるコーージェライト化原料や炭化珪素—金属珪素複合物を形成するための炭化珪素粉及び金属珪素粉等に、バインダー、例えばメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロースを添加し、更に界面活性剤及び水を添加し、これを混練して坏土化する。ここで、コーージェライト化原料とは、例えば、化学組成が、 SiO_2 が42〜56質量%、 Al_2O_3 が30〜45質量%、 MgO が12〜16質量%の範囲に入るように、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ等が所定の割合に調合されたものなどである。

[0032] 次に、この坏土を成形することにより、複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を得る。成形の方法に特に制限はないが、一般には押出成形が好ましく、プランジャ型の押出機や二軸スクリー型の連続押出機などを用いることが好ましい。二軸スクリー型の連続押出機を用いると、坏土化工程と成形工程を連続的に行うことができる。この際、外周壁を含まない成形体となるように成形しても良いが、隔壁の変形を抑制する観点から隔壁と一体となった外周壁を含む成形体となるように成形することも好ましい。

[0033] 次に、得られた成形体を、例えばマイクロ波、誘電及び／又は熱風等で乾燥した後、乾燥された成形体を焼成して焼成体を得る。この際の焼成温度及び雰囲気は、用いる原料によって適宜変更することができ、当業者であれば、用いる原料に最適の焼

成温度及び雰囲気を選択することができる。例えばコーゼライト化原料を用いる場合には、大気中で加熱脱脂した後、大気中で最高温度1400〜1450℃程度の温度で焼成を行い、炭化珪素粉及び金属珪素粉を原料とした場合には、大気又はN₂雰囲気中で加熱脱脂した後、Ar雰囲気中で1550℃程度で焼成を行うことができる。焼成には、通常、単窯又はトンネル等の連続炉を用い、これにより脱脂・焼成を同時に又は連続的に行うことができる。

[0034] 次に、必要に応じて、焼成体の外周の少なくとも一部、好ましくは外周全体を加工除去する。この工程は必須ではないが、外周近傍の隔壁が、ここまでの工程において変形している場合があるため、外周近傍の隔壁を除去することが好ましい。また、成形体を得る工程において、隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得た場合には、この外周壁を除去する必要がある。この際も、外周壁近傍の隔壁とともに外周壁を除去することが好ましい。また、外周の少なくとも一部を除去する工程は、焼成する前の成形体に対して行っても良い。外周を除去する範囲は、例えば外周から2セル分以上のセルを除去するように成形体又は焼成体の外周を加工除去することが好ましく、2〜4セル分のセルを除去するように加工除去することが更に好ましい。セルを除去する際に、成形体又は焼成体の外周面において、セルを形成する隔壁の一部を除去して、そのセルが外周面に開口する凹部となるように加工除去することにより、後述するコート材を配設する工程において、凹部内に入り込むようにコート材を配設することができ、外壁の強度を向上させることができる。なお、成形体を得る工程において外周壁のない形状の成形体を得ることにより、外周を除去する工程が不要になる場合もあり、外周壁を含まない成形体を得て、外周部を加工除去することなく、後述の外壁部を形成する工程を行うことも好ましい。

[0035] 次に、焼成体の外周に造孔剤を含有するコート材を配設して、外壁部を形成する。コート材に造孔剤を含有させることにより、容易に気孔率の高い外壁部を形成することができる。造孔剤は、外壁部に気孔を形成することができるものであれば特に制限はないが、例えばカーボン；シリカバルーン、フライアッシュバルーン、シラスバルーン、ガラスバルーン等のバルーン類；未発泡又は既発泡の発泡樹脂；ポリエチレンテレフタレートホモポリマーやコポリマー等のポリエステル樹脂；ポリメチルメタクリレート

のホモポリマーやコポリマー等のアクリル樹脂;デンプン等が挙げられる。この中でも、中空体であるバルーン類及び既発泡の発泡樹脂が、所定形状の気孔を効率良く形成できる観点から好ましく、加熱されても消失しない無機の中空体が好ましい。

[0036] 造孔剤の量に特に制限はないが、外壁部の気孔率が30%以上となる量が好ましく、40%以上となる量が更に好ましく、50%以上となる量が特に好ましい。また、気孔率が80%以下、更に70%以下、特に60%以下となる量が好ましい。造孔剤の量は、具体的には、造孔剤を除いたコート材100質量部に対して、3質量部以上、更に5質量部以上、特に15質量部以上であることが好ましく、30質量部以下、更に25質量部以下、特に20質量部以下であることが好ましい。

[0037] コート材は上述の造孔剤の他に、上述の外壁の主成分に好適なセラミック材料として挙げたものの中から選ばれる少なくとも1種の材料を含むことが好ましく、セル構造部の主成分と同じ種類となるセラミックの粒子を含むことが更に好ましい。これらのセラミック粒子の具体例としては、例えば、コーゼライト、アルミナ、ムライト、リチウム・アルミニウム・シリケート、チタン酸アルミニウム、チタニア、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム及び炭化珪素等が挙げられる。コート材は、セラミックス粒子に加えて、コロイダルシリカ及び／又はコロイダルアルミナを含むことが好ましく、更にセラミックス繊維を含むことが好ましく、更に無機バインダーを含むことが好ましく、更に有機バインダーを含むことが好ましい。これらの原料に、水などの液体成分を加えてスラリー状とし、これをコート材として配設することが好ましい。

[0038] また、焼成体に対して、コート材を配設する場合には、コート材を配設した後、加熱して乾燥することが、液体成分を早期に蒸発させて外周壁を形成することができるため好ましい。例えば80℃以上の温度で乾燥することにより、外周壁の強度を高めることができる。なお、コート材を配設する方法に特に制限はなく、従来から行われている塗布等の他、溶射などの方法も用いることができる。

[0039] 外壁部が、内殻層と外殻層を含むようにするためには、造孔剤の含有量が多いコート材をセル構造部の外周に配設し、その外側に造孔剤の含有量の少ないコート材を配設すればよい。

[0040] このようにして形成されたセル構造体は、通常のセル構造体、即ち、隔壁と外周壁

とを一体として押出し成形し、乾燥、成形することにより隔壁と外周壁とが一体となつて形成されたセル構造体とは異なるものである。本発明のセル構造体において、焼成体の外周面にコート材を配設した後焼成を行わない場合には、セル構造部と外壁部との境界に物理的な界面が存在し得る。また、外周面にコート材を配設した後焼成する場合にも、両者の材料が異なれば両者の間に界面が存在し得る。材料が同じでも、両者がコーゼライトである場合には、押出により形成されるセル構造部と配設により形成される外壁部とでは配向が異なるため、両者の間に界面が存在する。両者がコーゼライト以外の同一材料であっても、通常は、若干の組成の違いや、形成過程の違いから細孔形態や結晶粒子形態等の違いに起因する組織的な界面や元素分布の違い等に起因する化学的な界面が存在し得る。一方、通常のセル構造体は、同一の材料、同一の形成過程で形成されるため、このような界面が存在しない。従つて、通常のセル構造体では、外壁部とセル構造部とを厳密に区別することは困難であるが、上述のような製造方法により形成されたセル構造体は外壁部とセル構造部との区別が可能となる。

[0041] 本発明のセル構造体の製造方法において、複数の成形体又は焼成体、好ましくは焼成体を接合する工程を含むことも好ましい。この工程を含むことにより、形成されたセル構造体は、セグメント化された複数のセル構造のセグメントが接合した構造となり、耐熱衝撃性が向上する。接合工程において用いられる接合材に特に制限はなく、例えば、コート材と同様のものを用いることができる。この工程は、外壁を形成する工程の前に行うことが好ましいが、製造方法が任意的な外周を除去する工程を含む場合には、その工程の前に行うことが好ましい。即ち、接合工程により複数の成形体又は焼成体を接合し所定の大きさとした後に、その外周を除去し、所望の形状のセル構造部とすることが好ましい。

[0042] また、セル構造体、特にハニカム構造体をフィルタ、特に、DPF等を用いる場合には、一部のセルの開口部の端面を目封じ材により目封じすることが、フィルタとして使用する場合には好ましい形態である。更に、図4に示すように、両端部が市松模様を呈するように両端部42、44においてセルを交互に目封じすることが好ましい。目封じは、目封じをしないセルをマスキングし、目封じ材をスラリー状として、セグメントの開

口端面に配設し、乾燥後焼成することにより行うことができる。目封じは、成形工程の後、焼成工程前に行うと、焼成工程が一回で済むため好ましいが、焼成後に目封じしてもよく、成形後であればどの時点で行っても良い。目封じ材に特に制限はないが、成形原料と同様のものを用いることができる。また、セル構造体に触媒を担持させる場合には、上述の好ましい触媒を含有する溶液又はスラリーをウォッシュコートして、加熱することにより、セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒を担持させることができる。

実施例

[0043] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0044] (セル構造部の作成)

コーージェライト化原料、即ち微粒子のタルク、カオリン、アルミナ及び他のコーージェライト化原料に、成形助剤、造孔剤及び水を加えて調合した後、混合混練し、その混練物(杯土)を用いて押出成形し、ハニカム状の成形体を製造した。次に、成形体の所定のセルの開口部に、目封じ材を導入、乾燥した後、ハニカム状の成形体を焼成し、所定開口部が目封じされたハニカム状の焼成体を得た。その後、焼成体の外周を研削加工により除去し、所定寸法より外径寸法を小さくし、複数のセルを形成し外周面においてセルの通路方向に溝状に延びる凹部を形成する隔壁からなるハニカム状のセル構造部(セル構造:隔壁厚さ0.42mm、セルピッチ2.5mm)を得た。

[0045] (外壁部の形成)

表1に示す調合割合(質量部)のコート材を調製し、コート材をセル構造部の外周面に塗布し、乾燥した後、400℃で仮焼して、実施例1〜6及び比較例1のハニカム構造体(直径267mm×長さ178mm、外壁部厚さ1.2mm)を得た。また、内殻層を形成する内コート材及び外殻層を形成する外コート材を表2に示す調合割合(質量部)で調製し、内コート材を上記と同様のセル構造部の外周面に塗布し乾燥した後、外コート材をその上から塗布し乾燥し、その後400℃で仮焼して実施例7及び8のハニカム構造体(直径267mm×長さ178mm、内殻層の厚さ0.7mm、外殻層の厚さ0.7mm)を得た。

[0046] [表1]

| 成分 | 比較例 1 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| コーゼライト粉末 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 |
| コロイダルシリカ | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 |
| セラミックフアイバー | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 |
| 無機添加剤 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 有機添加剤 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 水 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 |
| 造孔剤 (外配) | 0.0 | 3.0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 25.0 | 30.0 |

造孔剤：発泡樹脂（松本油脂株式会社/P-50E）、平均粒子径約40 μ m

[0047] [表2]

| 成分 | 実施例 7 | | 実施例 8 | |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| | 内コート材 | 外コート材 | 内コート材 | 外コート材 |
| コーゼライト粉末 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 |
| コロイダルシリカ | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 |
| セラミックファイバー | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 |
| 無機添加剤 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 有機添加剤 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 水 | 18.0 | 18.0 | 18.0 | 18.0 |
| 造孔剤① (外配) | 10.0 | | 30.0 | |
| 造孔剤② (外配) | | 3.0 | | 10.0 |

造孔剤①：発泡樹脂（松本油脂株式会社/F-50E）、平均粒子径約 $40\mu\text{m}$

造孔剤②：フライアッシュバルーン、平均粒子径約 $40\mu\text{m}$

[0048] (外壁部の気孔率の測定)

得られたハニカム構造体より外壁部を切り離し、気孔率を測定した。以下に、気孔率の測定方法を示す。なお、気孔率測定時に同時に細孔径分布も求めることもでき、体積基準における平均細孔径を細孔径の代表値として使われる。

(1) 測定試料を 150°C で 2 時間乾燥後、容器に入れ装置にセットした。造孔剤として発泡樹脂を添加した場合には 550°C で 1 時間熱処理後にセットした。

(2) 容器内に水銀を注入し規定の細孔径に相当する圧力を加え、測定試料に吸収された水銀容積を求めた。

(3) 細孔分布は圧力と吸収された水銀容積から計算し求めた。

(4) 細孔容積は 68.6MPa ($700\text{kgf}/\text{cm}^2$) の圧力を加え吸収された水銀容積から計算し求めた。

(5) 気孔率は、総細孔容積より、以下の式で求めた。

$$\text{気孔率}(\%) = \text{総細孔容積}(1\text{g当り}) \times 100 / (\text{総細孔容積}(1\text{g当り}) + 1 / 2.52)$$

[0049] (外壁部の昇温速度の測定)

得られたハニカム構造体をバーナー試験装置にセットして、セラミックハニカム構造体のセル構造部に、約 400°C の燃焼ガスを流した。そのときに、外壁部の温度を測定し、上昇し続ける温度が止まり、外壁部の温度が定常状態になるまでの時間を評価した。また、評価後のセラミックハニカム構造体を取り外し、外周コート部の欠けの

有無を評価した。

[0050] 表3に、外壁部の気孔率、バーナー試験により外壁部温度が定常化するまでの時間及び欠けの有無の評価結果を示す。なお、外壁部分の気孔率、バーナー試験により外壁部温度が定常化するまでの時間及び欠けの有無は、各々n=2で評価した。

[0051] [表3]

| | 気孔率 (%) | | 温度定常化までの時間 (分) | | 欠けの有無 |
|-------|----------|----------|----------------|----|-------------|
| | | | | | |
| 比較例 1 | 37.4 | 39.8 | 32 | 30 | なし |
| 実施例 1 | 40.3 | 41.2 | 36 | 37 | なし |
| 実施例 2 | 45.5 | 43.2 | 40 | 42 | なし |
| 実施例 3 | 56.3 | 56.1 | 45 | 48 | なし |
| 実施例 4 | 64.9 | 62.9 | 51 | 49 | なし |
| 実施例 5 | 76.4 | 77.6 | 65 | 64 | 若干あり (2体とも) |
| 実施例 6 | 81.5 | 80.1 | 70 | 75 | あり (2体とも) |
| 実施例 7 | 55.1 (内) | 56.0 (内) | 45 | 44 | なし |
| | 36.1 (外) | 37.6 (外) | | | |
| 実施例 8 | 80.6 (内) | 80.2 (内) | 68 | 74 | なし |
| | 38.5 (外) | 36.7 (外) | | | |

[0052] 表3に示す様に、比較例1に対し、造孔剤を添加したコート材を用いた実施例1〜6は、気孔率が高くなるとともに、バーナー試験により外壁部温度が定常化するまでの時間が長くなることが確認できた。即ち、実施例1〜6のハニカム構造体は、断熱効果が高く、例えば排ガス触媒担体として使用した場合、外壁部への熱の逃げが小さく、セル構造部の温度が上昇し易いことが示された。なお、実施例5及び6において、高い気孔率と断熱効果が示されたが、外壁部の欠けが観察された。これは、気孔率が高いために、外壁部の強度が低くなったためと考えられる。しかし、このような気孔率でも、より強度の高い原材料成分を使用すること等により、強度の低下は補うことができるため、実用可能な範囲内と考えられる。

[0053] 外壁部を外殻層と内殻層の2層とした実施例7及び8では、内殻層を高気孔率化することにより断熱効果を得ることができ、外殻層を比較的低気孔率化することにより高強度とすることができた。

産業上の利用可能性

[0054] 以上説明してきたとおり、本発明のセル構造体は、外壁部の断熱性が高いため、セ

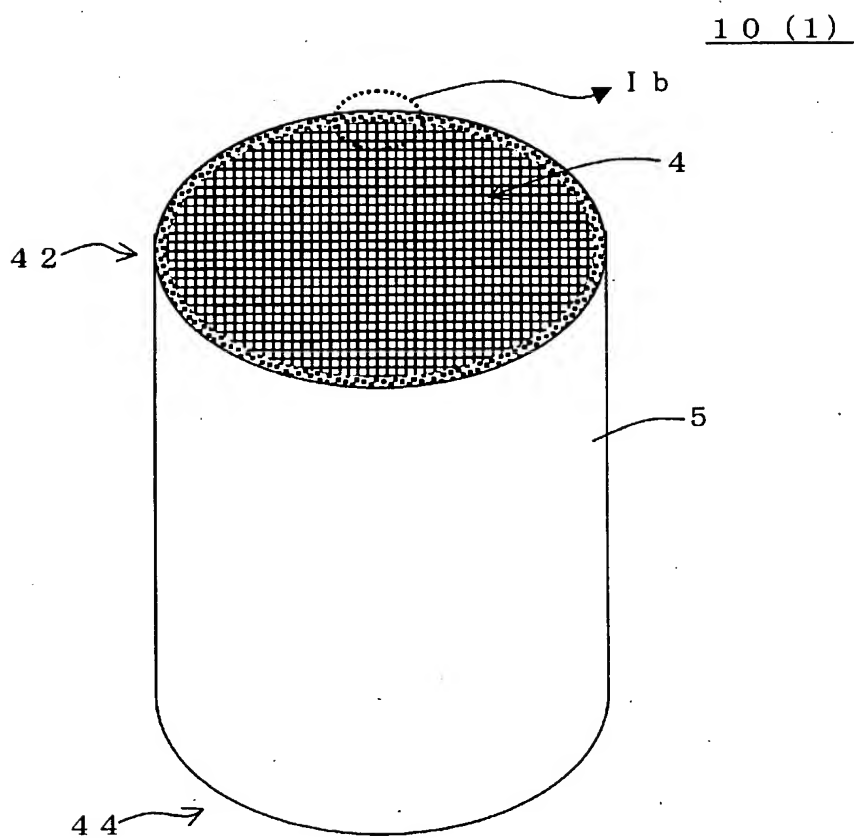
ル構造部の昇温速度を向上させ、セル構造部の温度分布をより均一にすることができる。従って、排ガス浄化用の触媒担体、フィルタ等に広く用いることができる。また、本発明のハニカム構造体の製造方法は、上述のようなハニカム構造体の製造に好適に用いることができる。

請求の範囲

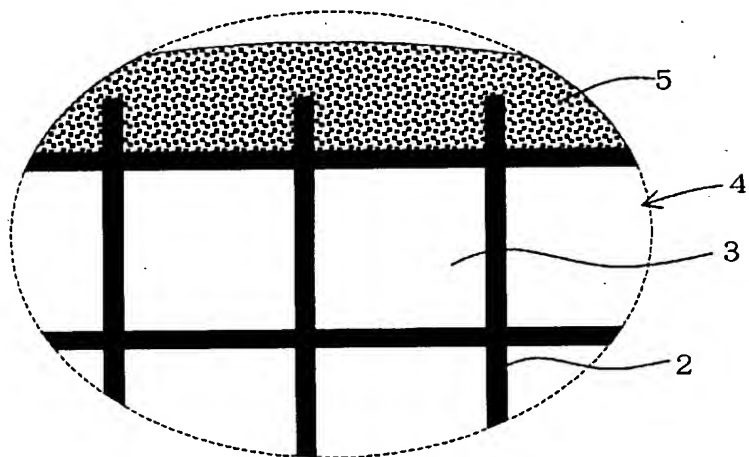
- [1] 一の端面から他の端面まで連通する複数のセルを形成する隔壁を含むセル構造部と、前記セル構造部の外周面上に配設された外壁部とを備えるセル構造体であつて、前記外壁部が、気孔率40%以上の多孔質層又は中空体を含む多孔質層を少なくとも1層有するセル構造体。
- [2] 前記外壁部が、前記セル構造部側に位置する内殻層と、その外側に位置する外殻層とを有し、前記内殻層の気孔率が前記外殻層の気孔率よりも高い請求項1に記載のセル構造体。
- [3] 前記セル構造部がセラミック材料又は金属材料を主成分とし、前記外壁部がセラミック材料を主成分とする請求項1又は2に記載のセル構造体。
- [4] 前記セル構造部がハニカム構造あるいはフォーム状構造である請求項1〜3のいずれか1項に記載のセル構造体。
- [5] 前記セル構造部が吸着機能又は触媒機能を有する材料を含有する請求項1〜4のいずれか1項に記載のセル構造体。
- [6] 前記外壁部が吸着機能又は触媒機能を有する材料を含有する請求項1〜5のいずれか1項に記載のセル構造体。
- [7] 前記セル構造部がハニカム構造であり、少なくとも一部のセルが端部において目封じされている請求項1〜6のいずれか1項に記載のセル構造体。
- [8] 前記セル内及び／又は前記隔壁内部に触媒が担持されている請求項1〜7のいずれか1項に記載のセル構造体。
- [9] 前記触媒が、自動車排ガスを浄化する機能を有する請求項8に記載のセル構造体。
- [10] 複数のセルを形成する隔壁を含む成形体を成形により得る工程と、成形体を焼成して焼成体を得る工程と、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する工程とを含むセル構造体の製造方法であつて、前記コート材が造孔剤を含有するセル構造体の製造方法。
- [11] 外壁部を形成する工程の前に、成形体又は焼成体の外周の少なくとも一部を加工除去する工程を含む請求項10に記載のセル構造体の製造方法。

- [12] 外周の少なくとも一部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の前に行われる請求項11に記載のセル構造体の製造方法。
- [13] 外周の少なくとも一部を加工除去する工程が、成形体を焼成する工程の後に行われる請求項11に記載のセル構造体の製造方法。
- [14] 成形体を得る工程において前記隔壁と一体となった外周壁を含む成形体を得て、外周の少なくとも一部を加工除去する工程において前記外周壁を含む外周を加工除去する請求項11～13のいずれか1項に記載のセル構造体の製造方法。
- [15] 成形体を得る工程において、外周壁を含まない成形体を得て、成形体又は焼成体の外周部を加工除去することなく、成形体又は焼成体の外周面にコート材を配設して外壁部を形成する請求項10に記載のセル構造体の製造方法。
- [16] 少なくとも一部のセルを端部において目封じする工程を含む請求項10～15のいずれか1項に記載のセル構造体の製造方法。
- [17] 造孔剤がカーボン、バルーン、発泡樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、デンプンのいずれか一つあるいはその組み合わせである請求項10～16のいずれか1項に記載のセル構造体の製造方法。
- [18] 造孔剤が中空体である請求項10～17のいずれか1項に記載のセル構造体の製造方法。

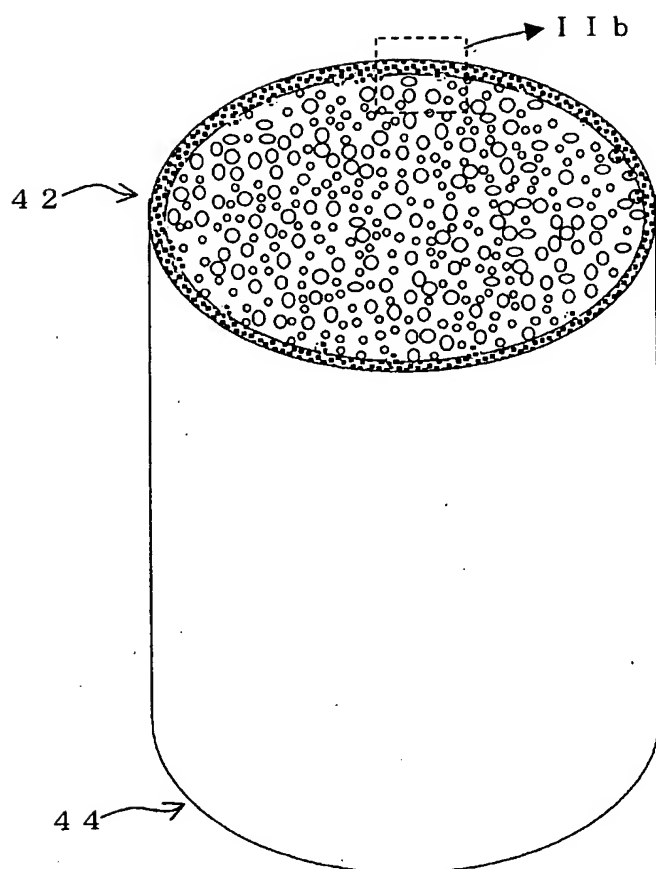
[図1(a)]



[図1(b)]

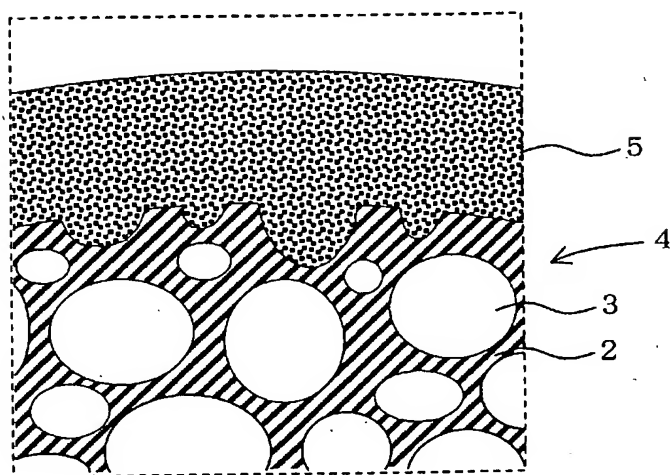


[図2(a)]

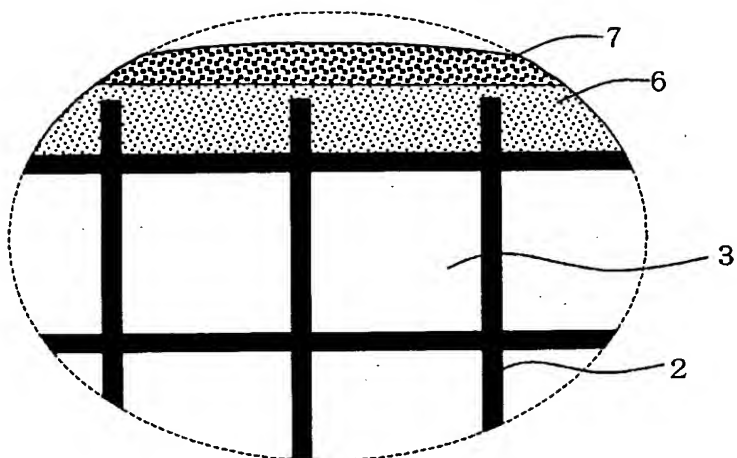


20 (1)

[図2(b)]

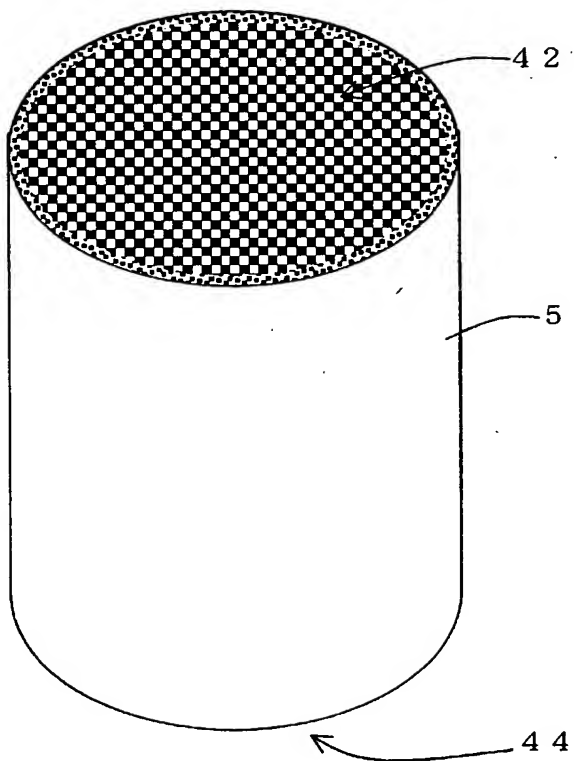


[図3]



[図4]

10 (1)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000306

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01D39/20, 53/94, B01J35/04, F01N3/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|--|---|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01D39/20, 53/94, B01J35/04, F01N3/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 11-36853 A (Corning Inc.), 09 February, 1999 (09.02.99), Claims; Par. Nos. [0009] to [0021], [0031], [0041] & US 6077483 A & EP 884459 A2 | 1, 3-5, 8-12, 14, 17, 18 7, 13, 15, 16 |
| Y | JP 5-269388 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), Claims; Par. Nos. [0014] to [0028] & US 5629067 A & EP 554104 A2 | 7, 13, 15, 16 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 17 March, 2005 (17.03.05) | | Date of mailing of the international search report 05 April, 2005 (05.04.05) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 113034/1985 (Laid-open No. 22823/1987) (Toshiba Corp.), 12 February, 1987 (12.02.87), Full text; Fig. 1 (Family: none) | 1-18 |
| P,A | JP 2004-75524 A (Hitachi Metals, Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none) | 1-18 |